

## PRODUCTION OF POLYVINYL-ALCOHOLIC GEL FORMED ARTICLES

Patent Number: JP6057012

Publication date: 1994-03-01

Inventor(s): FUJII HIROAKI; others: 01

Applicant(s): KURARAY CO LTD

Requested Patent:  JP6057012

Application Number: JP19920236528 19920811

Priority Number(s):

IPC Classification: C08J5/00; B01J13/00; C08F8/00; C08J3/14

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

PURPOSE: To obtain polyvinyl-alcoholic formed articles of a desired shape having high strength and water resistance by bringing a specific polyvinyl alcohol aqueous solution into contact with a liquid containing a boric acid compound to effect forming followed by insolubilization treatment.

CONSTITUTION: (A) A polyvinyl alcohol aqueous solution of 0.3 to 40wt.% concentration having a pH of over 8, preferably 9 to 13 adjusted by adding an alkaline substance, suitably calcium hydroxide is brought into contact with (B) a liquid, preferably an aqueous solution containing 1g/l of a boric acid compound, suitably an inorganic acid of boric acid, to effect forming (for example, the component A is dripped from a cylindrical nozzle to form liquid drops and the drops are brought into contact with the component B), then the polyvinyl alcohol is insolubilized (for example, frozen lower than -5 deg.C, preferably lower than -10 deg.C, kept more than 1, preferably 10 hours, then thawed, and these operations are repeated more than once to give the objective formed polyvinyl alcohol gel, particularly spherical drops of polyvinyl-alcohol gel.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-57012

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 5/00	C E X	7016-4F		
B 01 J 13/00		E 6345-4G		
C 08 F 8/00	M J D	7308-4J		
C 08 J 3/14	C E X	9268-4F		
// C 08 L 29/04	L G W	6904-4J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁)

(21)出願番号	特願平4-236528	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	平成4年(1992)8月11日	(72)発明者	藤井 弘明 岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
		(72)発明者	浜田 敏裕 岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内

(54)【発明の名称】 ポリビニルアルコール系ゲル成形物の製造方法

(57)【要約】

【構成】 水素イオン指数(pH)が8以上りポリビニルアルコール水溶液をホウ酸系化合物を含む液体と接触させることにより成形させた後、ポリビニルアルコールの不溶化処理を行なうことを特徴とするポリビニルアルコール系ゲル成形物の製造方法。

【効果】 強度が高く、耐水性も高い、所望の形状を有するPVAゲル成形物が得られる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素イオン指数(pH)が8以上のポリビニルアルコール水溶液を、ホウ酸系化合物を含む液体と接触させることにより成形させた後、ポリビニルアルコールの不溶化処理を行なうことを特徴とするポリビニルアルコール系ゲル成形物の製造方法。

【請求項2】 成形物の形状が球状である請求項1記載のポリビニルアルコール系ゲル成形物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酵素および微生物等の生体触媒との親和性の高いポリビニルアルコール系ゲル成形物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】高分子含水ゲルは生体触媒の固定化担体、保水材、保冷材、眼・皮膚・関節などの生体ゲルの代替、薬物の徐放材、アクチュエーターの基材などに関して、近年、その研究が盛んである。これらの含水ゲルの原料となる高分子素材としては、寒天、アルギン酸塩、カラギーナン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、光硬化性樹脂などがある。このうち、ポリビニルアルコール（以下PVAと略記する）含水ゲルは、含水率が高く、酵素・基質の透過性に優れ、生体との親和性が高く、高分子含水ゲルの中でも特に優れている。このポリビニルアルコール系含水ゲルの形状としては、流動性、充填効果、取扱性を考慮した場合、球状が要求される場合が多い。

【0003】従来、PVAゲルを成形する方法として、PVAとアルギン酸ナトリウムの混合水溶液を塩化カルシウム水溶液に接触させて球状化した後、PVAをゲル化させる方法（特開昭64-43188号）、PVA水溶液を飽和ホウ酸水溶液と接触させゲル化する方法（下水道協会誌、23、41頁（1986）；用水と廃水、30、36頁（1986））が知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】PVAゲルを製造するため、PVAとアルギン酸ナトリウムの混合水溶液を塩化カルシウム水溶液に接触させる方法は、PVAとアルギン酸ナトリウムの混合水溶液にそれら以外の物質、たとえばカルシウムイオン、マグネシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、アルミニウムイオン、カリウムイオン、セリウムイオン、ニッケルイオン等の金属イオンが混入した場合、混合水溶液が直ちにゲル化してしまい、所望の形状に成形することは不可能であった。PVA水溶液をホウ酸水溶液に滴下する方法は、滴下した液滴どうしが膠着を起こし所望の形状を有する成形物を得ることができなかつた。また、ホウ酸によるゲル化は可逆反応のため、pHの変化などにより容易にゲルが溶解してしまうことから、実用化は困難であった。

2

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明者らが鋭意検討した結果、水素イオン指数(pH)が8以上のPVA水溶液を、ホウ酸系化合物を含む液体と接触させることにより成形した後、PVAの不溶化処理を行なうことを特徴とするPVA系ゲル成形物の製造方法を見出し、本発明を完成させるに至った。本発明により得られたPVAゲルは、生体触媒との親和性に富み、各種の反応形式にも適用できる強度と耐久性を有し、また、耐水性、耐薬品性が高いなどの優れた特徴を有している。

【0006】以下、本発明のPVA系ゲル成形物の製造方法についてより詳細に説明する。まず、本発明に使用する成分について説明する。本発明に使用するPVAは平均重合度が1000以上が好ましく、1700以上がより好ましい。PVAのケン化度は9.8、5モル%以上が好ましく、9.9、8.5モル%以上の完全ケン化PVAがゲルの形成上からより好ましい。本発明のPVAとしては、無変性PVAのほかに本発明の効果を阻害しない範囲において、公知の種々の変性PVAを用いることができる。PVA水溶液の濃度は、高いほど、より強固なゲルが生成するが、必要なゲル強度が得られれば、PVA水溶液の濃度が低い方が原料コスト面から有利である。PVA以外の添加成分の種類および添加量、PVA混合水溶液の液温および成形法によって、適切な濃度を選定する必要はあるが、常温でPVA混合水溶液を滴下する場合には、成形性およびゲル強度の点から、PVA水溶液の濃度は0.3～4.0重量%が好ましい。本発明において、水素イオン指数(pH)を8以上に調節する方法としては特に制限はないが、アルカリ性物質を添加してPVA水溶液のpHを8以上、好ましくはpH9～13に調整する方法が好ましい。アルカリ性物質としては、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、酸化カルシウムなどが挙げられ、そのなかでも水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウムが特に好ましい。本発明におけるホウ酸系化合物としてはホウ酸イオンを発生するものであれば特に制限はなく、ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ酸エステルが挙げられ、そのなかでもホウ酸またはホウ酸の無機塩が好ましい。ホウ酸系化合物を含む液体（液体としては水溶液が好ましい）の濃度は1g/リットル以上が好ましく、10g/リットル以上がより好ましく、飽和溶液でも差し支えない。また、このホウ酸系化合物を含む液体にアルカリ性物質を添加してpHを中性付近に調節してもよい。

【0007】次に、前述の各成分を用いて成形する方法の1例（球状に成形する場合の製造方法）について、より具体的に説明する。PVA水溶液にアルカリ性物質を

添加し、pH 8以上に調整する。またはPVAを溶解する水にあらかじめアルカリ性物質を添加し、pH 8以上に調整した後にPVAを溶解してもよい。このPVA水溶液には、PVAのゲル化を阻害しない範囲で、微生物、酵素などの生体触媒、微生物の培地、球状ゲルの強度を上げるための補強材、生成ゲルの比重を調整する充填材などを添加してもよい。上記の方法により得られたPVA水溶液を例えば、管状の口金から滴下させるか、または噴霧口金から噴霧させることによって液滴を形成させ、次いでホウ酸系化合物を含む液体と接触させる。PVA水溶液の液滴は、ホウ酸系化合物を含む液体に接触すると表面張力によって球状となり、更に球体の最表面が薄膜状に固化して、PVA水溶液の球状成形物となる。球状成形物の直径は口金の直径、噴霧圧力、PVA水溶液の粘度を調整することによって、直径1mm～20mmに任意に変えられる。ホウ酸系化合物を含む液体は静置でもよいが、スターラー等で強制攪拌することによって、PVA水溶液の成形物とホウ酸系化合物との反応を促進するとともに、球状成形物どうしの膠着を完全に防止できる。実用上、多量のPVAゲルを製造する場合には、PVA水溶液を滴下させるための押し出しにポンプ等を用いることにより球状成形物の直径を揃えることができる。例えばフレキシブルなチューブを圧縮して送液するローラーポンプを用いることにより、口金からの吐出量が一定となり、均一な球状成形物が得られやすい。上記の方法は球状に成形する方法の1例であるが、本発明の製造方法によって得られる成形物の形状については特に制限ではなく、球状、纖維状、棒状、角型状、梢円状、円盤状、円筒状、円柱状などのあらゆる形状が可能である。ホウ酸系化合物の液体中で成形されたPVA成形物はホウ酸系化合物を含む液体と分離した後、PVAの不溶化処理を行なう。PVAの不溶化処理は公知のあらゆる方法を用いることができる。たとえば、

(1) -5℃以下、好ましくは-10℃以下で凍結し、少なくとも1時間以上、好ましくは10時間以上保持した後、解凍する操作を少なくとも1回以上、好ましく2回以上繰り返す。

(2) PVAの離液作用のある化合物を含有する液体に接触させる。浸漬時間は、10分以上、好ましくは30分以上がよい。PVAの離液作用のある化合物としては、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸アンモニウム、クエン酸カリウム、クエン酸マグネシウム、クエン酸アルミニウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸アンモニウム、酒石酸カリウム、酒石酸マグネシウム、酒石酸アルミニウム等の化合物のうちの少なくとも1種を含有する液体が挙げられるが、とりわけ硫酸ナトリウム水溶液が好ましい。濃度は100g/Lリットル以上が好ましく、飽和水溶液が特に好ましい。

(3) 含水率20重量%以下、好ましくは5重量%以下に乾燥させた後、水に浸漬させる。乾燥方法は、自然乾燥、送風乾燥、加熱乾燥、真空乾燥、凍結乾燥などあらゆる方法が挙げられる。乾燥した後、PVA分子間の結合をさらに強めるために、150℃以上、好ましくは200℃以上の熱処理を行なったり、ホルムアルデヒドやグルタルアルデヒドなどによる架橋操作を行なってもよい。

上記の方法のなかでも(1)の方法がより好ましく、  
10 (1)～(3)の方法を2つ以上併用してもよい。このようにして得られたPVA系ゲル成形物は、長期間にわたって変形、損壊しない強度を有し、水や各種薬液に対しても侵されることなく、連続使用が可能となることから、実用性が高い。

#### 【0008】

【作用】本発明の作用については必ずしも明瞭になっている訳ではないが、ホウ酸系化合物がpH 8以上なることにより、PVAとの化学架橋を形成しやすくなり、PVA水溶液とホウ酸系化合物を含む液体との接触により、瞬時に化学架橋が形成されるために、膠着が起こらず、所望の形状の成形、特に球状成形が可能になったものと考えられる。

#### 【0009】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

##### 実施例1

PVA(平均重合度4100、ケン化度99.85モル%)を40℃の温水で約1時間洗浄後、PVA濃度5重量%(以下、wt%と略記する)になるようにPVAに水を加えて全量を79.2gにし、水酸化カルシウム8gを加えた。pHは12であった。これを攪拌しながら、110℃、2時間処理し、PVAを溶解した。これらの混合液を先端に内径1mmの注射針を取り付けた内径2mmのビニル管1本を使用したローラーポンプで1mL/分で送液し、スターラーで攪拌した30g/1のホウ酸水溶液に水表面5cmの高さより滴下した。滴下した液滴はホウ酸水溶液中で直ちに球状化した。これらの球状化したPVA混合成形物をホウ酸水溶液と分離し、蒸留水で軽く洗浄した後、スターラーで攪拌した飽和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液に90分間浸漬することによって、不透明な白色の柔軟性に富んだ球状のゲルが得られた。このゲルは球状に成形され、粘着性もない。粒径は3～3.5mmであった。このようにして得られたPVAゲルについて水中での耐久性を調べた。ゲル30gに対して水300gを加え、30℃にて攪拌した。1か月経過後も粒径、強度ともに変化は見られなかった。

##### 【0010】実施例2

実施例1と同様のPVAを40℃の温水で約1時間洗浄後、PVA濃度5wt%になるようにPVAに水を加え

5

て全量を 792 g にし、水酸化カルシウム 8 g を加えた。pH は 12 であった。これを攪拌しながら 110 ℃、2 時間処理し、PVA を溶解した。これらの混合液を先端に内径 1 mm の注射針を取り付けた内径 2 mm のビニル管 1 本を使用したローラーポンプで 1 ml / 分で送液し、スターラーで攪拌した 30 g / l のホウ酸水溶液に水表面 5 cm の高さより滴下した。滴下した液滴はホウ酸水溶液中で直ちに球状化した。これらの球状化した PVA 混合成形物をホウ酸水溶液と分離し、蒸留水で軽く洗浄した後、スターラーで攪拌した飽和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液に 10 分間浸漬後、飽和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液と分離し、105 ℃で 4 時間乾燥させた。これを再び水に浸漬すると、不透明な白色の柔軟性に富んだ球状のゲルが得られた。このゲルは球状に成形化され、粘着性もない。粒径は 3~3.5 mm のであった。このようにして得られた PVA ゲルについて水中での耐久性を調べた。ゲル 30 g に対して水 300 g を加え、30 ℃にて攪拌した。1か月経過後も粒径、強度ともに変化は見られなかった。

## 【0011】実施例 3

実施例 1 と同様の PVA を 40 ℃の温水で約 1 時間洗浄後、PVA 濃度 5 wt % になるように PVA に水を加えて全量を 792 g にし、水酸化カルシウム 8 g を加えた。pH は 12 であった。これを攪拌しながら 110 ℃、2 時間処理し、PVA を溶解した。これらの混合液を先端に内径 1 mm の注射針を取り付けた内径 2 mm のビニル管 1 本を使用したローラーポンプで 1 ml / 分で送液し、スターラーで攪拌した 30 g / l のホウ酸水溶液に水表面 5 cm の高さより滴下した。滴下した液滴はホウ酸水溶液中で直ちに球状化した。これらの球状化した PVA 混合成形物を全量ホウ酸水溶液と分離し、蒸留水で軽く洗浄した後、-20 ℃で 20 時間凍結させ、室温で解凍した。このようにして不透明な白色の柔軟性に富んだ球状のゲルが得られた。このゲルは球状に成形され、粘着性もない。粒径は 3~3.5 mm のであった。このようにして得られた PVA ゲルについて水中での耐久性を調べた。ゲル 30 g に対して水 300 g を加え、30 ℃にて攪拌した。3 日後、ゲルが溶解してしまい耐久性に問題があることがわかった。

6

## 【0012】比較例 1

実施例 1 と同様の PVA を 40 ℃の温水で約 1 時間洗浄後、PVA 濃度 5 wt % になるように PVA に水を加えて全量を 800 g にした。水酸化カルシウムは加えなかった。pH は 7 であった。これを攪拌しながら 110 ℃、2 時間処理し、PVA を溶解した。これらの混合液を先端に内径 1 mm の注射針を取り付けた内径 2 mm のビニル管 1 本を使用したローラーポンプで 1 ml / 分で送液し、スターラーで攪拌した 30 g / l のホウ酸水溶液に水表面 5 cm の高さより滴下した。滴下した液滴はホウ酸水溶液中で直ちに凝固したが、液滴どうしが膠着をおこし球状成形物を得ることはできなかった。

## 【0013】比較例 2

実施例 1 と同様の PVA を 40 ℃の温水で約 1 時間洗浄後、PVA 濃度 5 wt % になるように PVA に水を加えて全量を 792 g にし、水酸化カルシウム 8 g を加えた。pH は 12 であった。これを攪拌しながら 110 ℃、2 時間処理し、PVA を溶解した。これらの混合液を先端に内径 1 mm の注射針を取り付けた内径 2 mm のビニル管 1 本を使用したローラーポンプで 1 ml / 分で送液し、スターラーで攪拌した 30 g / l のホウ酸水溶液に水表面 5 cm の高さより滴下した。滴下した液滴はホウ酸水溶液中で直ちに球状化した。これらの球状化した PVA 混合成形物を全量ホウ酸水溶液と分離し、蒸留水で軽く洗浄した。その後の PVA 不溶化処理は行なわなかった。このようにして不透明な白色の柔軟性に富んだ球状のゲルが得られた。このゲルは球状に成形され、粘着性もない。粒径は 3~3.5 mm のであった。このようにして得られた PVA ゲルについて水中での耐久性を調べた。ゲル 30 g に対して水 300 g を加え、30 ℃にて攪拌した。3 日後、ゲルが溶解してしまい耐久性に問題があることがわかった。

## 【0014】

【発明の効果】上記の実施例で明らかなどおり、本発明によると、所望の形状を有する、特に球状のポリビニルアルコール系ゲル成形物を容易に得ることが可能であり、得られた成形物は強度が高く十分な耐水性があるために、バイオリアクター、排水処理の粗体、保水材、保冷材などに有用である。